

FILM, MULTILAYER FILM, PACKAGING MATERIAL AND PACKAGED MATERIAL

Patent number: JP5140344
Publication date: 1993-06-08
Inventor: TOKOO MAKIO; HIROFUJI SATOSHI
Applicant: KURARAY CO
Classification:
- international: **B32B27/28; C08J5/18; C08K3/00; C08L23/08; C08L29/04; B32B27/28; C08J5/18; C08K3/00; C08L23/00; C08L29/00; (IPC1-7): B32B27/28; C08J5/18; C08K3/00; C08L23/08; C08L29/04**
- european:
Application number: JP19910328097 19911115
Priority number(s): JP19910328097 19911115

Report a data error here

Abstract of JP5140344

PURPOSE: To provide the subject product composed of a resin composition containing an ethylene-vinyl alcohol copolymer and an inorganic filler, having a specific property and enabling the boiling sterilization without causing the deterioration of the appearance and the gas-barrierness of the packaging material. **CONSTITUTION:** The objective film is composed of a layer of a composition containing (A) 50-95wt.% of an ethylene-vinyl alcohol copolymer and (B) 50-5wt.% of an inorganic filler. The component A in the layer contains a number of regions containing two-dimensional thin layers of the component B laminated parallel to the plane of the composition layer. The flake diameter of the component B in the region is $\leq 30\mu\text{m}$ and the weight-average aspect ratio is ≥ 3 . The moisture-permeability of the composition layer satisfies the formula $[W \text{ is moisture permeability (g. } 30\mu\text{m/m}^2\text{.day) at 40 deg.C and relative humidity difference of 90\%; E is ethylene content (mol\% of the component A; } A0=1.105 \times 10^{-3}; A1=-8.15 \times 10^{-4}; A2=2.42; A3=-3.535 \times 10^{-2}; A4=2.53 \times 10^{-4}; A5=-7.091 \times 10^{-7}]$ and the dimensional change of the layer is -2.5 to +2.5% (after treatment in air at $T_m - 40 \text{ deg.C for 60min}$).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-140344

(43)公開日 平成5年(1993)6月8日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/18	C E R	9267-4F		
B 3 2 B 27/28	1 0 2	6122-4F		
// C 0 8 K 3/00				
C 0 8 L 23/08	L D M	7107-4 J		
C 0 8 L 29: 04				

審査請求 未請求 請求項の数4(全 11 頁)

(21)出願番号 特願平3-328097

(22)出願日 平成3年(1991)11月15日

(71)出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72)発明者 床尾 万喜雄

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(72)発明者 廣藤 例

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(54)【発明の名称】 フィルム、多層フィルム、包装材および包装体

(57)【要約】

【構成】 エチレン-ビニルアルコール系共重合体50～95重量%と無機フィラー50～5重量%とからなる樹脂組成物の層からなり、前記層における前記共重合体中に無機フィラーの実質的に二次元の薄い層が前記層の層面方向に平行に積層している領域が多数含まれ、かつ該領域中の無機フィラーの重量平均フレーク径が30μ以下であり、重量平均アスペクト比が3以上であり、さらに前記層の透湿度が特定の値を満足し、さらに寸法変化率(空气中で、融点-40℃、60分下処理後に測定した値)が-2.5%～+2.5%であるフィルム。

【効果】 本発明のフィルム、または多層フィルムよりなる包装材に食品を充填、密封した後、ボイル殺菌やレトルト殺菌など熱と水分が同時に作用する条件下で殺菌処理して得られた食品包装体は、殺菌処理後の外観がすぐれている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレンービニルアルコール系共重合体50～95重量%と無機フィラー50～5重量%とからなる樹脂組成物の層からなり、前記層における前記共重合体中に無機フィラーの実質的に二次元の薄い層が前記層の層面方向に平行に積層している領域が多数含まれ、*

5

$$W \leq \sum (A_i \cdot E^i) \quad (I)$$

$$i=0$$

ここで、Wは温度40℃、相対湿度差90%における透湿度($g \cdot 30 \mu / m^2 \cdot day$)、Eは前記フィルム層樹脂における前記共重合体のエチレン成分の含有量(モル%)、 A_i ($i=0 \sim 5$)は下記で与えられる定数である。

$$A_0 = 1.105 \times 10^3$$

$$A_1 = -8.150 \times 10$$

$$A_2 = 2.420$$

$$A_3 = -3.535 \times 10^{-2}$$

$$A_4 = 2.530 \times 10^{-4}$$

$$A_5 = -7.091 \times 10^{-7}$$

【請求項2】 請求項1記載の樹脂組成物の層を中間層とし、耐湿性熱可塑性樹脂の層を該中間層の内外層に有する多層フィルム。

【請求項3】 請求項1または2記載のフィルムよりなるボイル殺菌またはレトルト殺菌用包装材。

【請求項4】 請求項1または2記載のフィルムよりなる包装材に内容物を充填し、密封したあとボイル殺菌またはレトルト殺菌して得た包装体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、エチレンービニルアルコール系共重合体(以下EVOHと記す)と無機フィラーとからなる樹脂組成物のフィルム、および前記組成物層を中間層とし、耐湿性熱可塑性樹脂の層を該中間層の内外層に有する多層フィルム、および前記フィルムまたは多層フィルムよりなるボイル殺菌またはレトルト殺菌用包装材、および該包装材に内容物を充填し、密封包装体とし、続いてこれをボイル殺菌またはレトルト殺菌した、保存性、熱収縮性および外観の改良された包装体に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、食品包装体においては、その包装容器として金属缶、ガラスビン、各種プラスチック容器などが使用されているが、近年、軽量性、形態の自由度、耐衝撃性、あるいはコストの面からプラスチック容器が各種の食品包装用容器として使用されている。

【0003】しかしながら、金属缶およびガラスビンは材料としての酸素透過量がゼロであるのに対し、プラスチック容器は、特にボイル殺菌用やレトルト殺菌用のパウチやふた材などのような包装形態において、特に近年

* かつ該領域中の無機フィラーの重量平均フレーク径が30μ以下であり、重量平均アスペクト比が3以上であり、さらに前記層の透湿度が下記(I)式を満足し、さらに寸法変化率(空気中で、融点-40℃、60分処理後に測定した値)が-2.5%～+2.5%であるフィルム。

10 食品流通形態として脚光を浴びている熱水殺菌処理や蒸気殺菌処理におけるような熱と水分が同時に作用する条件下の場合、そのガスバリアー性、とりわけ酸素ガスバリアー性が不足しているため、許容できる以上の酸素が容器内に進入し、内容食品の酸素による劣化が起り、食品の風味、鮮度などの保存性の点で問題になり、限られた用途にのみ使用されているのが現状である。

【0004】すなわち、現在までパウチやふた材として使用されているガスバリアー性樹脂の代表としてはポリ塩化ビニリデン系高分子があるが必ずしも充分な酸素ガスバリアー性を有しておらず、また最近の地球環境問題の観点(リサイクル使用が不可、焼却による分解物質が酸性雨の原因とされる等)からも、好ましくない。

【0005】また、他のガスバリアー性樹脂の代表であるEVOHも、上記の点を防止するために、EVOHを熱可塑性樹脂層と接着性樹脂層とで積層した多層構造からなるプラスチック容器が市場に出されているが、下記に述べるような問題点があり、満足すべき食品包装用容器としての性能が得られていないのが現状であった。

30 【0006】すなわち、このような多層構造体において、EVOHは低湿度下では良好なガスバリアー性を示すが、特にボイル殺菌またはレトルト殺菌におけるような熱と水分が同時に作用する、つまり高温、高湿度下で使用する際には、水分が外層を経てEVOH層に浸入し、このためEVOH層のガスバリアー性が急激に低下するという欠点が指摘されている。また、特にパウチやふた材などに代表される多層フィルムの形態においては、加熱収縮による外観変化も大きな問題点であった。

40 【0007】このようなボイル殺菌またはレトルト殺菌における水分の影響を小さくして、ガスバリアー性が低下するという欠点を改良するために、乾燥剤を配合した保護層を設けた多層積層体が特開昭57-170748号および特公昭62-6508号などに記載されている。しかしながら、該処理によりこの保護層に浸入した水分はガスバリアー層に接するため、一度吸着した水分がガスバリアー層に移行し、ガスバリアー層の機能が低下する不安があった。

50 【0008】また、特開平1-253442号には、EVOHとポリアミド系樹脂からなる組成物を中間層にし、高透湿性樹脂(例えばポリアミド)を外層に、低透湿性樹脂(例えばポリプロピレン)を内層とする多層包

装体の記載があり、上記殺菌処理の用途に一定の効果があるものの、ガスバリア性は今だ充分でなく、EVOHとポリアミド系樹脂からなる組成物からなるフィルムは加熱時の寸法変化が大きく、多層包装体の外観変化を悪化させるといった問題点がある。

【0009】またタルクなどの無機物を配合したEVOH層の少なくとも片面に熱可塑性樹脂層を設けた多層容器は特開昭61-242841号に記載されているが、ここに記載されているような方法によっては、ボイル殺菌またはレトルト殺菌後の保存性の優れた包装体を得ることはかならずしも容易ではない。

【0010】ところで、タルクを含有したEVOHは、例えば特公昭51-21822や特開昭62-143980でEVOHにタルクを配合した組成物として開示され公知であるが、本発明に示すように該組成物を1層とする多層積層体から食品包装用密封容器を得、続いてこれを熱と水分が同時に作用する条件下で処理して得られる食品包装体という技術的思想は開示されていない。

【0011】
【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来技術の問題点のうち、ボイル殺菌またはレトルト殺菌後の包装体の外観の悪化を防ぎ、さらにガスバリア性の劣化を最小限に抑制するものである。しかして、本発明の目的はEVOHフィルム、特に耐湿性熱可塑性樹脂を内外層としEVOH層を中間層とする多層フィルムおよびこのフィルムよりなる包装材に内容物を充填し、密封包装体とし、続いてこれをボイル殺菌またはレトルト殺菌*

10

20

5

$$W \leq \sum (A_i \cdot E^i) \quad (1)$$

$$i = 0$$

ここで、Wは温度40℃、相対湿度差90%における透湿度($g \cdot 30 \mu / m^2 \cdot day$)、Eは前記フィルムまたは中間層樹脂における前記共重合体のエチレン成分の含有量(モル%)、 A_i ($i = 0 \sim 5$)は下記で与えられる定数である。また E^i はEのi乗であることを示す。

$$A_0 = 1.105 \times 10^1$$

$$A_1 = -8.150 \times 10$$

$$A_2 = 2.420$$

$$A_3 = -3.535 \times 10^{-1}$$

$$A_4 = 2.530 \times 10^{-4}$$

$$A_5 = -7.091 \times 10^{-7}$$

【0014】以下、本発明を具体的に説明する。本発明に使用されるフィルムまたは中間層を形成する成分の1つであるEVOHはエチレン-ビニルエステル系共重合体けん化物であり、エチレン含量は20~60モル%であることが好適であり、好ましくは25~55モル%である。エチレン含量が20モル%より小さいと、耐水性、耐湿性が低下するとともに、高湿度下のガスバリア性が損なわれ、耐ストレスクラッキング性が低下し、

50

*した、保存性、熱収縮性および外観の改良された包装体、特に食品包装体を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、EVOHと無機フィラーからなり、かつ無機フィラーの分散状態を特定した、しかも下記(1)を満足する樹脂組成物を中間層とし、耐湿性熱可塑性樹脂の内外層を有する多層包装体を使用して密封容器とし、続いてこれを熱と水分が同時に作用する条件下で殺菌処理して得られた食品包装体は内容物の変質がなく、また、殺菌処理後の多層包装体の外観が改良され、優れた食品包装体であることを見出した。

【0013】すなわち、本発明はエチレン-ビニルアルコール系共重合体50~95重量%と無機フィラー50~5重量%とからなる樹脂組成物の層からなり、前記層における前記共重合体中に無機フィラーの実質的に二次元の薄い層が前記層の層面方向に平行に積層している領域が多数含まれ、かつ該領域中の無機フィラーの重量平均フレーク径が30μ以下であり、重量平均アスペクト比が3以上であり、さらに前記層の透湿度が下記(1)式を満足し、さらに寸法変化率(空气中で、融点-40℃、60分処理後に測定した値)が-2.5%~+2.5%であるフィルム、および前記樹脂組成物の層を中間層とし、耐湿性熱可塑性樹脂を該中間層の内外層に有する多層フィルム、および該フィルムまたは多層フィルムよりなる包装容器および該包装容器に内容物を充填した包装体である。

また良好な溶融加工特性の保持も困難になる。一方、60モル%より大きいと、耐水性、耐湿性は改善されるものの、本来の優れたガスバリア性が悪くなる。いずれにしても包装用等の材料としては不適切になる。ビニルエステル成分のけん化度は95モル%以上であることが必要であり、好ましくは98モル%である。けん化度が95モル%未満では熱安定性が悪くなり、溶融加工時にゲルが発生しやすい欠点が生じ、またガスバリア性、耐油性も低下し、EVOH本来の特性を保持し得なくなり、本発明の効果を享受し難くなる。ここにビニルエステルとしては酢酸ビニルが代表的なものとしてあげられるが、他のビニルエステル、例えば低級または高級脂肪酸ビニルエステル(プロピオン酸ビニル、ビバリン酸ビニルなど)を使用することができる。また前記ビニルエステルは1種以上用いてもよいし、2種以上を用いることもできる。

【0015】本発明において、EVOHとして、エチレン含量20~60モル%、けん化度95モル%以上で、かつビニルシラン含量0.0001~0.5モル%のケイ素含有EVOHが、本発明の目的に対してより満足に

使用できる。ケイ素を含有するオレフィン性不飽和モノマーとしては、特開昭61-290046号等に開示されているような、従来公知のモノマーが使用できる。たとえば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリプロピオニロキシシラン等が挙げられる。該ケイ素含有量はそれぞれの目的に応じて選定されるが、0.0001~0.5モル%、特に0.001~0.1モル%の範囲が好適である。

【0016】また、EVOHのメルトインデックス(ASTM D1238 65Tに準じて、温度190℃、荷重2160gの条件で測定した測定した値；以下MIと記す)は、特に制限はないが、0.1~50g/10分である。さらに、本発明にいうEVOHは、本発明の目的が阻害されない限り、少量の共重合モノマーで変性されていてもよく、変性用モノマーとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、マレイン酸、フタル酸、イタコン酸、高級脂肪酸ビニルエステル、アルキルビニルエーテル、N-ビニルピロリドン、N-ノルマルブトキシメチルアクリルアミド、N-(2-ジメチルアミノエチル)メタクリルアミド類あるいはその4級化物、N-ビニルイミダゾールあるいはその4級化物を例示することができる。

【0017】次に、本発明で用いられるフィルムまたは中間層を形成するもう一方の成分である無機フィラーについて説明する。無機フィラーとしては重量平均フレーク径が30μ以下の粒径であり、3以上の重量平均アスペクト比を有していることが重要である。重量平均フレーク径が30μより大きくなるとEVOHとのブレンド性およびブレンド後の成膜性が悪くなり、アスペクト比が3より小さいと改質効果が十分でなくなる。なお、上記した無機フィラーの重量平均フレーク径およびアスペクト比は、EVOHに混合する前の原料無機フィラーの値と多層包装体中に存在する無機フィラーの値とはほとんど差のないことが走査型電子顕微鏡により確認されている。

【0018】したがって本発明において無機フィラーの重量平均フレーク径および重量平均アスペクト比とは、EVOHに混練する前の無機フィラーの値であるかまたは多層包装体中に存在する無機フィラーの値を意味する。無機フィラーの重量平均フレーク径は好適には15μ以下、さらに好適には5μ以下である。下限値についてはとくに限定されないが、好適には0.5μ、さらに好適には1μである。重量平均アスペクト比については好適には5以上、さらに好適には10以上である。上限値についてはとくに限定されない。

【0019】本発明における重量平均フレーク径とは粉体(ここでは無機フィラーのこと)を各種の目開きのマイクロシブまたはフルイで分級し、その結果をRosin-Rammlar

線図にプロットし、測定に供した粉体の全重量の50重量%が通過するマイクロシブまたはフルイの目開き L_{50} に相当する値である。すなわち粉体の重量平均フレーク径 L とは(II)または(III)式で定義される。

$L = L_{50}$ 。(マイクロシブの場合) (II)

$L = 2^{1/2} \cdot L_{50}$ 。(フルイの場合) (III)

ここで、粉体のうち粒度の大きい部分についてはフルイによって分級されるものであり、粒度の細かい部分についてはマイクロシブによって分級されるものである。

【0020】一方、本発明における粉体の重量平均アスペクト比 α とは重量平均フレーク径 L と、以下の方法により測定される粉体の重量平均フレーク厚さ d より(IV)式を用いて算出される値である。

$\alpha = L/d$ (IV)

【0021】(IV)式における粉体の重量平均フレーク厚さ d は、C. E. Capesらの報告による水面単粒子膜法(C. E. Capes and R. C. Coleman, Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 12, No. 1, p. 124-126 (1973))により測定されるフレークの水面での占有面積 S を用いて(V)式より算出される値である。

$d = W / (\rho(1-\epsilon) \cdot S)$ (V)

【0022】ここで W は測定に供した粉体の重量、 ρ は粉体の比重、 $(1-\epsilon)$ は粉体が水面上で最密充填状態をとった場合の占有率であり、粉体については一般に0.9を計算に際して用いた。

【0023】本発明において無機フィラーとしては、タルク、クレイ、セリサイト、ガラスフレーク、マイカなどがあげられるが、このうちタルク、クレイが耐衝撃性、熱成形性の点で好適である。

【0024】フィルムまたは中間層を形成する該樹脂組成物における配合割合としては、該EVOH50~95重量%に対し、該無機フィラー50~5重量%の範囲、とくに50~15重量%、とりわけ40~20重量%の範囲から選ばれる。該無機フィラーの添加量が50重量%を越えると熔融時の流動性、ブレンド物の成形性および強度が低下し、製膜性も低下し、また5重量%未満では改質効果、すなわち内容物の保存性や熱と水分が同時に作用する条件下での殺菌処理後の該組成物を中間層とする多層包装体の外観維持に対する効果が十分でなくなる。

【0025】本発明の該EVOH50~95重量%および該無機フィラー50~5重量%からなる該組成物はフィルムまたは中間層として使用されるが、この包装体のほぼ全域にわたりEVOH中に無機フィラーが凝集せず、実質的に二次元の薄い層が中間層の層面方向に平行に積層している領域が多数含まれるような分散構造を有することが、とくに本発明の重要な要件の1つであり、この特徴は走査型電子顕微鏡による観察から判定され得

る。また、該領域が多数含まれるとは、該領域がフィルムまたは中間層中の層面あるいは厚み方向に対し、一箇所のみでなく少なくとも複数箇所にならって存在することを意味している。

【0026】次にフィルムまたは中間層を形成する該樹脂組成物を得る方法について述べる。EVOH中に無機フィラーが凝集することなく均一に分散し、かつ実質的に二次元の薄い層となり、中間層の層面方向に平行に積層して存在するようにするためには、該樹脂組成物の混練操作はきわめて重要である。EVOHと無機フィラー（とくにタルク）をEVOHの融点以上で熔融混練する方法（熔融混練法）がまずあげられ、この方法としてはEVOHの粉末状物、ペレット状物と無機フィラーを通常の混合機、たとえばヘンシェルミキサー、スーパーミキサー中で混合するか、またはEVOH溶融物に無機フィラーを混合してマスターペレットをつくり、これをEVOHの粉末状物、ペレット状物、溶融物に混合し、次にこの混合物を、EVOHの融点以上で混練する方法があげられる。EVOHと無機フィラーを前記のように予め混合することなく、EVOHと無機フィラーを直接混練機に導入して混練することもできる。無機フィラーの凝集体のない、高度な分散を有する組成物を得るための混練機としては、連続式インテンシブミキサー、ニーディングタイプ二軸押出機（同方向、あるいは異方向）などの連続型混練機が最適であるが、バンバリーミキサー、インテンシブミキサー、加圧ニーダーなどのバッチ型混練機を用いることもできる。

【0027】この中で、本発明の目的に最も好ましいものとしては連続式インテンシブミキサーをあげることができる。市販されている機種としてはFarrel社製FCM（株）日本製鋼所製CIMあるいは（株）神戸製鋼所KCM、NCM、LCMあるいはACM等がある。実際にはこれらの混練機の下に一軸押出機を有し、押出ペレット化を同時に実施する装置が望ましい。また、ニーディングディスクあるいは混練用ロータを有する二軸混練押出機、例えば（株）日本製鋼所のTEX、Werner & Pfleiderer社のZSK、東芝機械（株）のTEM、池貝鉄鋼（株）のPCMも本発明の混練の目的に用いられる。

【0028】これらの連続型混練機を使用するにあたっては、ロータ、ディスクの形状が重要な役割を果たす。特にミキシングチャンバとローターチップあるいはディスクチップとの間隙（クリアランス）は重要で、チップクリアランスとしては1～5mmが最適である。また、本発明の良好な分散性を有する組成物を得るためには混練機の比エネルギーとして0.05KWh/Kg以上、望ましくは0.1～0.8KWh/Kg混練することが必要であることが判明した。

【0029】比エネルギーは混練に使用されるエネルギ

ー（消費電力量；KW）を1時間あたりの混練処理量で除して求められるものであり、その単位はKWh/Kgである。比エネルギーが通常の混練で採用される値より高い値で混練することが本発明の組成物を得るためには必要であり、比エネルギー0.05KWh/Kg以上とするためには、単に混練機の回転数をあげるだけでは不十分で、混練中の組成物をジャケットなどにより冷却して温度を下げ、粘度を上昇させることが好ましい。混練温度は混練部の出口の排出樹脂温度でEVOHの融点～融点+80℃の範囲、より好適には融点～融点+60℃の範囲である。また、混練機のローターの回転数は50～1200rpm、好ましくは100～1200rpmである。混練機チャンバ内径は20mm以上、好ましくは30mm以上のものが挙げられる。また、内外層を形成する樹脂に無機フィラー（タルクなど）を配合する際も、この熔融混練法を実施することができる。

【0030】フィルムまたは中間層を形成する該樹脂組成物を得るもう一つの方法は、EVOHと無機フィラーをメチルアルコール／水、n-プロピルアルコール／水系などのEVOHの溶剤を使用して配合する方法（溶剤法）である。配合の順番としてはEVOHが溶解した溶液に無機フィラーを添加する方法、あるいはその逆に無機フィラーが分散した溶剤にEVOHを添加・溶解する方法、または同時に添加する方法いずれの方法でも構わない。配合後は日本特許725,520号に開示されたストランド状に析出させ、無機フィラーが配合されたEVOHを分離する方法が好適に用いられる。析出単離後は、必要に応じ公知の方法で水洗、酸処理等の処理を行い、次いで乾燥を行う。また溶剤法に準じるが、EVOHを得る前のけん化の工程段階で無機フィラー（タルクなど）を添加しても構わない。

【0031】フィルムまたは中間層を形成する該樹脂組成物を得る際には、可塑剤、滑材、酸化防止剤、着色剤、紫外線吸収剤などあるいは他のポリマーを本発明の作用効果が損なわれない範囲で添加しても差し支えない。

【0032】次に、本発明中において重要なことは、本発明のフィルムまたは中間層の透湿度が前記（I）式、好適には下記（I'）式、さらに好適には下記（I''）式を満足することである。上記方法で得られた該EVOH組成物を中間層として使用して得た多層包装体は、所望の改善効果があるものの必ずしも充分でない場合がある。そこで、本発明者らは鋭意検討した結果、EVOHとして、透湿度がこのような小さい該樹脂組成物からなるフィルムまたは中間層は、ボイル殺菌およびレトルト殺菌処理のような高温、高湿下で使用され、EVOHのガスバリアー性が低下する場合に特に有用であることを見出した。

$$W \leq \sum_{i=0}^5 (B_i \cdot E^i) \quad (I')$$

$$W \leq \sum_{i=0}^5 (C_i \cdot E^i) \quad (I'')$$

ここで、Wは温度40℃、相対湿度差90%における透湿度($g \cdot 30 \mu / m^2 \cdot day$)、Eはフィルムまたは中間層樹脂におけるエチレンービニルアルコール系共重合体のエチレン成分の含有量(モル%)、 B_i ($i = 0 \sim 5$) および C_i ($i = 0 \sim 5$) は下記で与えられる定数である。なお、透湿度はJIS Z 0208に従って測定した。また、 E^i はEの*i*乗であることを示す。

$$B_0 = 9.100 \times 10^2$$

$$B_1 = -6.712 \times 10$$

$$B_2 = 1.993$$

$$B_3 = -2.911 \times 10^{-2}$$

$$B_4 = 2.083 \times 10^{-4}$$

$$B_5 = -5.840 \times 10^{-7}$$

$$C_0 = 6.000 \times 10^2$$

$$C_1 = -4.193 \times 10$$

$$C_2 = 1.188$$

$$C_3 = -1.667 \times 10^{-2}$$

$$C_4 = 1.156 \times 10^{-4}$$

$$C_5 = -3.163 \times 10^{-7}$$

【0033】本発明においてこのような透湿度を付与する方法としては、たとえばEVOH中にりん酸根(PO_4^{3-})を5~500ppm存在する方法があげられる。ここでりん酸根を有する化合物としては、りん酸、りん酸ソーダ、りん酸二水素ナトリウム、りん酸一水素ジナトリウムなどがあげられる。りん酸根の存在量としては5ppm以上が好ましく、また500ppm以下が好ましい。

【0034】さらに、本発明において重要なことは、フィルムまたは中間層の縦方向および横方向の両方の加熱時寸法変化率(空气中で、融点-40℃、60分下で測定した値)がともに-2.5%~+2.5%の範囲内であることである。加熱時寸法変化率がこれらの値より大きくても小さくても、得られた多層包装体はボイル殺菌およびレトルト殺菌処理のような高温下の使用の際、EVOHが変形(しわ、たるみ、ねじれなど)し、多層包装体の外観が悪化する。本発明者らは鋭意検討した結果、メカニズムについては十分明らかではないが、該樹脂組成物からなる中間層の加熱時寸法変化率が上記範囲内となるとき、ボイル殺菌およびレトルト殺菌処理のような高温で使用される多層包装体の外観の悪化防止に極めて有用であることを見出した。なお、加熱時の寸法変化率は10cm角のフィルムの中央の縦方向および横方向の、空气中で、融点-40℃で60分の加熱処理によ

る長さ変化から下記(VI)式により算出される値である。なお、ここで縦方向および横方向とはそれぞれフィルムの製膜方向(しばしばMDと表現される)および製膜方向に直角の方向(しばしばTDと表現される)である。

$$J = (M - N) / N \cdot 100 \quad (VI)$$

【0035】ここで、Jは空气中で、融点-40℃で60分下で加熱処理したときの寸法変化率(%)、Mは加熱後のフィルムの中央の縦方向または横方向の長さ(cm)、Nは加熱前のフィルムの中央の縦方向または横方向の長さ(cm)であり、(VI)式の計算にあたり、Mが縦方向の長さのときはNも縦方向の長さ、Mが横方向の長さのときはNも横方向の長さとする。また、融点はDSC測定(昇温速度10℃/分)におけるEVOH組成物のEVOHの融解吸熱ピーク温度(℃)である。

【0036】このような寸法変化率を付与するフィルムの製造方法としては、以下の方法があげられる。本発明に用いられる樹脂組成物は、樹脂組成物ペレットをスクリーまたはブランジャーを使用した押出成形機よりTダイまたはリングダイにより溶融押出して成形しうる。このさい、該樹脂組成物は吸湿性が高く、水分率が0.5%以上の場合にはそのまま押出成形を実施すると発泡し良好なフィルムを得られない。発泡しない良好なフィルムを得るには、好ましくは水分率が0.25%以下に乾燥することが望ましく、このためには樹脂組成物ペレットを90~120℃で乾燥し、続いて乾燥ペレットを窒素置換したホッパーから押出に供給する。押出成形温度としては、該樹脂組成物のEVOHの融点に合わせて決める必要がある。EVOHの融点は、そのエチレン含量とけん化度に大きく依存し、エチレン含量が小さいほどおよびけん化度が高いほどEVOHの融点は高くなるが、成形温度としては融点より20~120℃高温の温度設定、好ましくは30~70℃である。成形温度が低すぎると、該樹脂組成物の溶融が不均一になりブツ状物が生成し、また溶融粘度が上昇しスクリーにかかる負荷が増大し好ましくない。一方成形温度が高すぎると、該樹脂組成物のEVOHの熱安定性が低下し、熱劣化によるゲル化、スクリー部分のコゲの発生による押出運転時間の低下を引き起こし好ましくない。該樹脂組成物の溶解物は前記したTダイまたはリングダイにより溶融押出し、続いて冷却用ロールまたは冷却リングなどにより冷却して、本発明のフィルムが得られる。冷却の際の温度としては40~100℃、好ましくは50~95℃である。冷却後のフィルムは熱処理を施しても構わな

い。

【0037】本発明に用いられる樹脂組成物には、本発明の目的が阻害されない範囲において他の熱可塑性樹脂、充填剤、可塑剤、滑材、乾燥剤、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、着色剤などを配合することは自由である。特に、ゲル化発生防止対策として、ハイドロタルサイト系化合物、ステアリン酸カルシウムなどの高級脂肪酸の金属塩、酢酸マグネシウム、ヒンダーフェノール系、ヒンダーアミン系熱安定剤の一種または二種を添加することは好適である。また、乾燥剤を配合することが好ましい場合があり、ここで乾燥剤としては、水和物形成性の塩類、すなわち結晶水として水分を吸収する塩類、とりわけリン酸一ナトリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三リチウム、ピロリン酸ナトリウム等のリン酸塩、その無水物、そのほかの水和物形成性の塩類（たとえばホウ酸ナトリウム、硫酸ナトリウムなどの塩類、その無水物）、そのほかの吸湿性化合物（たとえば塩化ナトリウム、硝酸ナトリウム、砂糖、シリカゲル）、高吸水性樹脂などがあげられる。

【0038】本発明においては、前記フィルムを単層で用いることもできるが、該層を中間層とし、この内外層に耐湿性熱可塑性樹脂を有する多層フィルムとして用いることが、ボイル殺菌またはレトルト殺菌用包装材料としてより効果的である。以下この多層フィルムについて述べる。

【0039】耐湿性熱可塑性樹脂からなる内外層を形成する樹脂としては、疎水性樹脂、とくにポリオレフィン系樹脂が代表的なものとしてあげられる。ポリオレフィン系樹脂としては、高密度、中密度あるいは低密度のポリエチレン、高密度、中密度あるいは低密度のポリプロピレン、酢酸ビニル、アクリル酸エステル、あるいはブテン、ヘキセン、4-メチル-1-ペンテンなどの α -オレフィン類を共重合したポリエチレン、アイオノマー樹脂、エチレンをグラフト共重合したポリプロピレン、あるいはエチレン、ヘキセン、4-メチル-1-ペンテンなどの α -オレフィン類を共重合したポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテン、あるいは上述のポリオレフィンに無水マレイン酸などを作用させた変性ポリオレフィンなどを含んでいる。この中でポリプロピレン（PP）類が本発明の目的に最も適している。

【0040】さらに内外層を形成する樹脂としては、ポリ（エチレンテレフタレート）、ポリ（エチレンナフタレート）、ポリ（ブチレンテレフタレート）、ポリ（エチレンテレフタレート／イソフタレート）などに代表されるポリエステル系樹脂やポリスチレン、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体などのポリスチレン系樹脂またはポリカーボネート系樹脂などがあげられる。また、上記した内外層を形成する樹脂は内外層とも同一でも良いし、異なっても構わな

い。さらに、これらの層を形成する樹脂には、成形性が損なわれない範囲で上述した該タルクを配合しても構わない。

【0041】本発明の多層フィルムは従来公知の共押出法、ドライラミネート法、サンドラミネート法、押出ラミネート法などの各種の積層方法によって製造可能である。本発明の多層包装体の一部の層を共押出法によって作成する場合には中間層と内外層は接着性樹脂の層をはさんで積層する通常の方法が採用される。接着性樹脂としては、実用段階でデラミネーションを起こさないものであればよく、特に限定はされないが、不飽和カルボン酸またはその無水物をオレフィン系重合体（例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィン、オレフィンを主体とする共重合体）に化学的に（例えば付加反応、グラフト反応）結合させて得られる、カルボキシル基を含有する変性オレフィン系重合体が挙げられる。具体的には無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン、無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン、無水マレイン酸グラフト変性エチレン-エチルアクリレート共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレン-酢酸ビニル共重合体から選ばれた1種または2種の混合物が好適なものとして挙げられる。またこれらの接着性樹脂にはEVOHを本発明の効果が損なわれない範囲で混合することも可能である。共押出法において耐湿性熱可塑性樹脂のからなる内外層には、本発明の多層容器を製造する際に発生するスクラップを原料として使用することもできる。また、スクラップを内外層とは独立した層として使用することもできる。ドライラミネート法を採用する場合は外層、中間層および内層の3種あるいはそれ以上のフィルムを張り合わせる方法が一般的であり、ドライラミネート用接着剤としては層間接着力が充分であれば特に限定されるものではない。

【0042】本発明のフィルム、多層フィルム、包装材料、とりわけボイル殺菌またはレトルト殺菌用の包装材料として使用した時、最もその特徴が発揮される。フィルム包装材料の用途としてはふた材、パウチ類、真空包装、スキンバック、深絞り包装、ロケット包装などがあげられる。ふた材はガスバリア材を主体とした容器にヒートシール法によりシール密封する方法が好適である。本発明のふた材は高度の保有性を有すると同時に、加熱時寸法変化が小さく、収縮応力が小さくなり、ボイル殺菌やレトルト殺菌処理の際の容器の変形がないという極めて好ましいを長所を有する。パウチ類は三方シール、四方シール、ピロー、ガゼット、スタンディングパウチなどの形態で使用される。またバッグインボックスの形で使用することもできる。

【0043】本発明のフィルムまたは中間層の厚さは8 μ ～60 μ が好適であり、さらに好適には10 μ ～40 μ である。また内外層の耐湿性熱可塑性樹脂の層の厚みはそれぞれ10 μ ～250 μ が好適であり、さらに好適

には20 μ ~100 μ である。多層フィルムの全厚みはそれぞれ30 μ ~600 μ が好適であり、さらに好適には50 μ ~250 μ である。

【0044】本発明の包装材をふた材、パウチ類の形で使用した容器はボイル殺菌やレトルト殺菌処理されるが、これらの処理方法としては公知の熱水加熱処理方法および条件を採用することができる。レトルト処理は回収式、置換式、シャワー式、スプレー式等の各種方法が採用される。

【0045】上述した本発明の包装材に内容物、特に食品を充填後、必要に応じ公知の手段で内部を脱気状態にして、あるいは窒素ガス、炭酸ガスなどの不活性ガスで内部を置換した後に熱シールなどの手段で密封し、続いて、例えば100℃以下のいわゆるボイル処理あるいは100℃を越える温度条件下、とりわけ105~135℃で実施されるレトルト処理のような熱水または蒸気（特に高温、高圧蒸気滅菌）で殺菌処理され、包装体を得ることができる。

【0046】充填される内容物としては食品が主にあげられる。ここで食品としては、そのまま喫食されるか、喫食に先だって加温されるような調理済みまたは半調理の食品が適している。次に殺菌食品類の例を示す。調理済みカレー、調理済みハヤシ、ビーフシチュー、ボルシチ、ミートソース、酢豚、すき焼き、中華あん、八宝菜、肉じゃが、おでん、アスパラガスゆで煮、スイートコーン、マッシュルーム、ツナクリーム煮、コンソメ、ポタージュ等の各種スープ類、味噌汁、豚汁、けんちん汁、米飯、釜飯、炒飯、ピラフ、粥類、スパゲッティ、そば、うどん、ラーメン、ヌードル、釜飯の素、中華そばの素などの添加用食品類、ゆであずき、ぜんざい、あんみつ、肉団子、ハンバーグ、ビーフステーキ、ローストポーク、ポークソテー、コンビーフ、ハム、ソーセージ、焼魚、焼肉、焼鳥、ローストチキン、ポークケチャップ、魚肉くんせい、ベーコン、かまぼこ、プリン、ゼリー、ようかん、各種ペットフード類などがあげられる。以下実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれによって何ら限定を受けるものではない。なお、部は重量部を意味している。

【0047】

【実施例】

実施例1

エチレン含量31モル%、酢酸ビニル成分のケン化度が99.5モル%、MIが1.6g/10分のEVOHの粉体80部と、重量平均フレーク径が3 μ 、重量平均アスペクト比が15のタルク粉体20部をヘンシェルミキサー内で予備混合後、高速混合を実施して混合体を得た。引き続き内径30mmのミキシングチャンパで、ミキシングロータを二段有し、二個のロータ間に脱気機構を有する二段二軸異方向連続押出機とこれに連結させた一軸押出機を使用して混練押出ペレット化を実施して組成

物のペレットを得た。この時採用したミキシングロータはミキシングチャンパとのチップクリアランスが3mmのものであり、混練温度（出口温度）は205~230℃、ロータ回転数は300~450rpmおよび比エネルギー0.1~0.3KWh/Kgの範囲で実施した。

【0048】上記組成物について、実質的に無水の状態とし、メトラー社DSC30を使用して融点Tmの測定（昇温速度10℃/分）を行った。結果を表1に示す。ついで該ブレンドペレットを105℃で乾燥した後（水分率は0.2%であった）、径40mmのフルフライト型スクリーと500mm幅のコートハンガーダイ（温度230℃）を有する押出機および表面温度90℃のキャストイングロール（冷却ロール）を用いて製膜を実施し、厚さ30 μ の組成物の無延伸フィルム（f）を得た。このフィルムから製膜方向（縦方向）とそれに直角な方向（横方向）を辺とする10cm角のフィルム片を切り出し、融点-40℃で60分熱処理し、処理前後の縦方向・横方向の長さ変化から加熱時寸法変化を求めた。結果を表1に示す。またこのフィルム（f）について、JIS Z 0208に従って40℃、90%RHの条件で透湿度を測定した。また、該EVOH層を0.1規定の硝酸水溶液中でかく拌下95℃、3時間加熱し、そのろ液中のりん酸根をイオンクロマトグラフィーで測定した。これらの結果を表1に併せて示す。

【0049】次に、このフィルム（f）を中間層に用い、内外層にポリプロピレンフィルム（厚さ100 μ ）を使用し、ドライラミネートを実施し、3層の多層フィルムを得た。ドライラミネート用接着剤としてはタケラックA-385（武田薬品工業（株）製）を主剤にタケネットA-10（武田薬品工業（株）製）を硬化剤として使用した。接着剤の塗布量は4.0g/m²であった。ラミネート後、40℃、3日間養生を実施した。このフィルムを内寸15cm角の四方シールしたパウチとした。内容物は水とした。これをレトルト装置（（株）日阪製作所製、高温高圧調理殺菌試験機RCS-40RTGN）を使用し、95℃、30分の殺菌処理を実施した。殺菌処理後のパウチは特に外観、形態に不良は認められなかった。

【0050】また、パウチの中間層を電気炉で焼成して得たタルクの形態（重量平均フレーク径、重量平均アスペクト比）を走査型電子顕微鏡で観察したところ、混合前のものとほとんど差異が認められなかった。また、パウチの任意の数箇所切り取りその断面の中間層を走査型電子顕微鏡で観察したところ、タルクは凝集しておらず、またタルクの薄い層が中間層フィルム面にほぼ平行に積層しており、また積層している領域も多数見られ、さらにまたタルクの分散性（酸素ガスの透過性の低下に作用していると推定している）は良好であった。以上の結果は表1に示す。

【0051】実施例2～3

EVOHとタルクのブレンド割合を、表1に示す割合で変えた以外は実施例1と同様にしてフィルムおよびこのフィルムを中間層とするパウチを作成し、同様の測定を実施した。結果を表1に示す。

【0052】実施例4

エチレン含量31モル%、酢酸ビニル成分のけん化度が99.5モル%、ビニルトリメトキシシラン0.027モル%、MIが1.6g/10分のEVOHを使用した以外は、実施例1と同様にしてフィルムおよびこのフィ

【0053】実施例5

タルクの重量平均フレーク径、重量平均アスペクト比を、表1に示すように変えた以外は実施例1と同様にしてフィルムおよびこのフィルムを中間層とするパウチを作成し、同様の測定を実施した。結果を表1に示す。

【0054】比較例1

実施例1において、タルクをブレンドせず、エチレン含量31モル%、酢酸ビニル成分のけん化度が99.5モル%、MIが1.6g/10分のEVOH単独を使用した以外は実施例1と同様にしてフィルムおよびこのフィルムを中間層とするパウチを作成し、同様の測定を実施した。加熱時寸法変化が大きく、殺菌処理後の外観も悪化した。結果を表1に示す。

【0055】比較例2

エチレン含量31モル%、酢酸ビニル成分のけん化度が90.0モル%、MIが8.5g/10分のEVOHを使用した以外は、実施例1と同様の測定を実施しようとしたが、組成物の製膜の際ゲル、ブツが多発し、各種評

価ができなかった。結果を表1に示す。

【0056】比較例3

エチレン含量17モル%、酢酸ビニル成分のけん化度が99.5モル%、210℃で測定したMIが7.5g/10分のEVOHを使用し、実施例1と同様にしてフィルムおよびこのフィルムを中間層とするパウチを作成し、同様の測定を実施した。タルクの分散性が低下し、耐湿性が劣るためか、殺菌処理後の外観も悪化した。結果を表1に示す。

【0057】比較例4

EVOHとタルクのブレンド割合を、表1に示す割合で変えた以外は実施例1と同様にしてフィルムおよびこのフィルムを中間層とするパウチを作成し、同様の測定を実施した。単層フィルムの外観、タルクの分散性（一部タルクの凝集が見られた）、殺菌処理後の外観とも劣っていた。結果を表1に示す。

【0058】比較例5

EVOHのタルクのブレンド割合を、表1に示す割合で変えた以外は実施例1と同様にしてテストを実施しようとしたが、溶融時の流動性が悪く、混練が困難でありEVOHとタルクのブレンドペレット化が出来なかった。結果を表1に示す。

【0059】比較例6

EVOHとして純水で充分洗浄したものを使用した以外は、実施例1と同様にしてフィルムおよびこのフィルムを中間層とするパウチを作成し、同様の測定を実施した。透湿度が大きく、殺菌処理後の外観も劣っていた。結果を表1に示す。

【0060】

【表1】

	EVOH(E)				タルク(T)[*1]		E/T (重量比)
	エフ ン	けん	MI	Tm	重量平均 フレーク径	重量平均 アスペクト比	
	含量 (モル%)	化度 (モル%)	(g/10分)	(℃)	(μ)		
実施例 1	31	99.5	1.6	183	3	15	80/20
実施例 2	31	99.5	1.6	183	3	15	70/30
実施例 3	31	99.5	1.6	183	3	15	60/40
実施例4[*2]	31	99.5	1.6	183	3	15	80/20
実施例 5	31	99.5	1.6	183	10	10	80/20
比較例 1	31	99.5	1.6	183	-	-	100/0
比較例 2	31	90.0	8.5	158	3	15	80/20
比較例 3	17	99.5	7.5[*3]	207	3	15	80/20
比較例 4	31	99.5	1.6	183	3	15	45/55
比較例 5	31	99.5	1.6	183	3	15	25/75
比較例 6	31	99.5	1.6	183	3	15	80/20

*1 混練前の原料タルクの特性値。

*2 実施例4のEVOHは共重合成成分ビニルトリメトキシシラン0.027モル%含有している。

*3 210℃, 2160gの荷重条件下で測定

	中間層(EとTのブレンド層)			中間層の加熱寸法変化率		多層フィルムの 外観 (レトルト後) [*5]	
	透湿度W [*4]	りん酸含有量 (ppm)	タルクの 分散性	縦方向	横方向		
実施例 1	35(64)	45	○	-1.7	0.5	○	
実施例 2	29(64)	40	○	-0.9	0.3	○	
実施例 3	26(64)	35	○	-0.6	0.2	○	
実施例 4	34(64)	45	○	-1.3	0.1	○	
実施例 5	38(64)	45	○	-1.5	0.4	○	
比較例 1	69(64)	55	—	-10.4	8.3	×	フィルム成形時ゲル、ブツ多発 混練困難
比較例 2	155(64)	—	—	—	—	—	
比較例 3	—	—	△	-3.9	1.9	×	
比較例 4	—	—	×	-1.1	1.5	×	
比較例 5	—	—	—	—	—	—	
比較例 6	66(64)	2	○	-2.9	0.5	△	

*4 単位は $g \cdot 30 \mu / m^2 \cdot day$ 、()内は本文 I 式に基づいて計算した値。

*5 ○ 外観変化なく、良好

△ パウチ表面にしわ、たるみ模様が一部発生

× パウチ表面にしわ、たるみ模様がかなり発生

*6 ○ 凝集物なし

△ 凝集物わずかみられる

× 凝集物かなりみられる

【0062】

【発明の効果】本発明のフィルム、または多層フィルムよりなる包装材に食品を充填、密封した後、ボイル殺菌

やレトルト殺菌など熱と水分が同時に作用する条件下で殺菌処理して得られた食品包装体は、殺菌処理後の外観がすぐれている。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成11年(1999)6月29日

【公開番号】特開平5-140344

【公開日】平成5年(1993)6月8日

【年通号数】公開特許公報5-1404

【出願番号】特願平3-328097

【国際特許分類第6版】

C08J 5/18 CER

B32B 27/28 102

// C08K 3/00

C08L 23/08 LDM

C08L 29:04

【F I】

C08J 5/18 CER

B32B 27/28 102

C08K 3/00

C08L 23/08 LDM

【手続補正書】

【提出日】平成10年3月30日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】 エチレン-ビニルアルコール系共重合体50～95重量%と無機フィラー50～5重量%とからなる樹脂組成物の層からなり、前記層における前記共重

5

$$W \leq \sum_{i=0}^5 (A_i \cdot E^i) \quad (I)$$

$i=0$

ここで、Wは温度40℃、相対湿度90%における透湿度($g \cdot 30 \mu / m^2 \cdot day$)、Eは前記フィルム層樹脂における前記共重合体のエチレン成分の含有量(モル%)、 A_i ($i=0 \sim 5$)は下記で与えられる定数である。

$$A_0 = 1.105 \times 10^3$$

$$A_1 = -8.150 \times 10$$

$$A_2 = 2.420$$

$$A_3 = -3.535 \times 10^{-2}$$

$$A_4 = 2.530 \times 10^{-4}$$

$$A_5 = -7.091 \times 10^{-7}$$

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項2

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項2】 請求項1記載のフィルムを中間層とし、

* 合体中に無機フィラーの実質的に二次元の薄い層が前記層の層面方向に平行に積層している領域が多数含まれ、かつ該領域中の無機フィラーの重量平均フレーク径が30 μ 以下であり、重量平均アスペクト比が3以上であり、さらに前記層の透湿度が下記(I)式を満足し、さらに寸法変化率(空气中で、融点-40℃、60分処理後に測定した値)が-2.5%～+2.5%であるフィルム。

耐湿性熱可塑性樹脂の層を該中間層の内外層に有する多層フィルム。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】すなわち、本発明はエチレン-ビニルアルコール系共重合体50～95重量%と無機フィラー50～5重量%とからなる樹脂組成物の層からなり、前記層における前記共重合体中に無機フィラーの実質的に二次元の薄い層が前記層の層面方向に平行に積層している領域が多数含まれ、かつ該領域中の無機フィラーの重量平均フレーク径が30 μ 以下であり、重量平均アスペクト比が3以上であり、さらに前記層の透湿度が下記(I)式を満足し、さらに寸法変化率(空气中で、融点-40℃、60分処理後に測定した値)が-2.5%～+2.5%であるフィルム。

5%であるフィルム、および前記樹脂組成物の層を中間層とし、耐湿性熱可塑性樹脂を該中間層の内外層に有する多層フィルム、および該フィルムまたは多層フィルム*

*よりなる包装容器および該包装容器に内容物を充填した包装体である。

$$W \leq \sum_{i=0}^5 (A_i \cdot E^i) \quad (I)$$

ここで、Wは温度40℃、相対湿度90%における透湿度($g \cdot 30 \mu / m^2 \cdot day$)、Eは前記フィルムまたは中間層樹脂における前記共重合体のエチレン成分の含有量(モル%)、 A_i ($i=0 \sim 5$)は下記で与えられる定数である。また E^i はEの*i*乗であることを示す。

$$A_0 = 1.105 \times 10^1$$

$$A_1 = -8.150 \times 10$$

$$A_2 = 2.420$$

$$A_3 = -3.535 \times 10^{-2}$$

$$A_4 = 2.530 \times 10^{-4}$$

$$A_5 = -7.091 \times 10^{-7}$$

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

※

$$W \leq \sum_{i=0}^5 (B_i \cdot E^i) \quad (I')$$

$$W \leq \sum_{i=0}^5 (C_i \cdot E^i) \quad (I'')$$

ここで、Wは温度40℃、相対湿度90%における透湿度($g \cdot 30 \mu / m^2 \cdot day$)、Eはフィルムまたは中間層樹脂におけるエチレン-ビニルアルコール系共重合体のエチレン成分の含有量(モル%)、 B_i ($i=0 \sim 5$)および C_i ($i=0 \sim 5$)は下記で与えられる定数である。なお、透湿度はJIS Z 0208に従って測定した。また、 E^i はEの*i*乗であることを示す。

$$B_0 = 9.100 \times 10^1$$

$$B_1 = -6.712 \times 10$$

$$B_2 = 1.993$$

$$B_3 = -2.911 \times 10^{-2}$$

$$B_4 = 2.083 \times 10^{-4}$$

$$B_5 = -5.840 \times 10^{-7}$$

$$C_0 = 6.000 \times 10^1$$

$$C_1 = -4.193 \times 10$$

$$C_2 = 1.188$$

$$C_3 = -1.667 \times 10^{-2}$$

$$C_4 = 1.156 \times 10^{-4}$$

$$C_5 = -3.163 \times 10^{-7}$$

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ ~~FADED TEXT OR DRAWING~~
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ ~~LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT~~
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.